Canada

Petroleum Refineries:
A CLEANER INDUSTRY

Environment Canada
Environmental Protection Service
Quebec Region

Environnement Canada
Service de la protection de l'environnement
Région du Québec

Petroleum Refineries: A Cleaner Industry

Petroleum refineries represent an important industrial sector, which has known great economical development in the 50's due to the production of a large variety of petroleum by-products such as plastics, synthetic fibres for textiles, color pigments, paint, drugs, fertilizers, pesticides, combustion fuels and lubricants.

Refining operations, equipment cooling and steam generation processes require very large amounts of water. Average water consumption for a refinery which recycles cooling water is between 20 and 40 gallons per minute and per 1 000 barrels of processed crude oil.

Until September 1982, there were seven (7) refineries in operation in Quebec. There are BP, Esso, Gulf, Petro-Canada, Shell and Texaco located in Montreal-East, and the Ultramar refinery, located in St. Romuald, Quebec. Crude oil refining capacities for the Quebec region was up to 610 000 barrels a day. Since December 1983, the Texaco, BP and Esso refineries have been closed. The refining capacity has been reduced by 39% and is now equal to 370 000 barrels a day.

Controls are needed even for decommissionned refineries. Certain residuals substances can have adverse effects on the environment

Aquatic Environment Protection

In 1973, under the Fisheries Act, sections 33 and 34, the federal government adopted regulations for liquid effluents from new petroleum refineries and guidelines for liquid effluents from existing refineries.

In 1976, the delegated Provincial Minister for Environmental Affairs signed an agreement for the application of the federal regulations. In september 1977, Quebec promulgated its own provincial regulations, including equivalent federal standards, except for the toxicity test requirements with rainbow trout. The 24 hour static bioassay is conducted once a month by each individual refinery. Lethal toxicity should be no more than 50%.

Between 1975 and 1980, refineries have invested more than $100 millions for the installation of effluent treatment systems in order to comply with governmental requirements.

Collaboration between industries and government agencies has resulted in almost total compliance, since 1980, with the objectives set up by both federal or provincial regulations, and combined efforts have resulted in a much better quality of the effluents discharged in the river.

Authorized Deposits of Regulated Substances

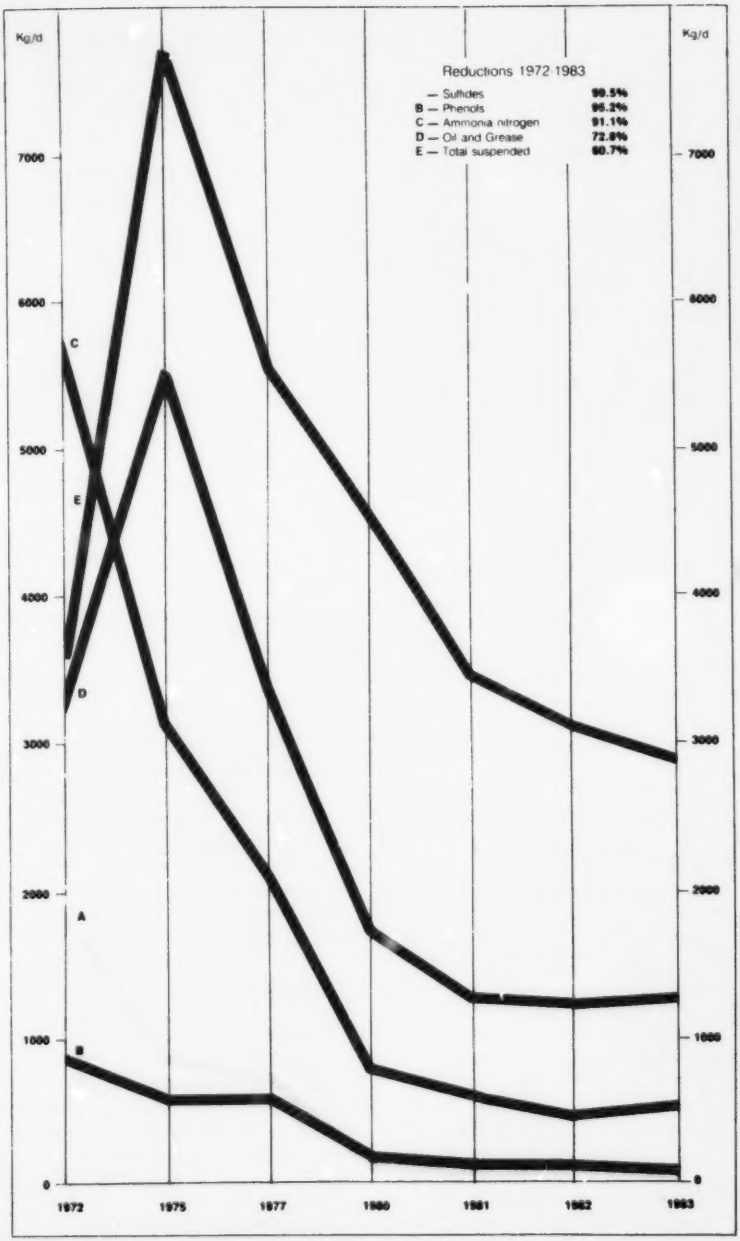
Regulated substances for existing refineries	Average monthly amount (kg/1 000 barrels)*
Oil and Grease	2,80
Phenols	0,28
Sulfide	0,10
Ammonia nitrogen	2,26
Total suspended	6,52

* Other quantities have been specified for the average maximum and minimum daily amounts.

Regulated substances and authorized deposits have been determined according to the threshold limits of fish toxicity and to the efficiency of the best practical available technology for wastewater treatment.

As indicated in the above table, the five (5) regulated parameters are: oil and grease, phenols, sulfide, ammonia nitrogen, and suspended matters.

— Oil and grease which are found in the final effluent, originate mostly from oil-coated solids which pass through the oil removal treatment systems. Mortality as a direct result of oil concentration in the effluent is far from being a common problem. However, many studies have demonstrated that hydrocarbons are responsible for chronic or sublethal effects, such as a slowdown in the respiratory functions, stress and fouling of gills. Even at low levels of concentration, oil and grease which enter an aquatic environment from a point source have adverse aesthetic effects and are a threat to aquatic fauna. The limit has been fixed at 5 ppm.



Regulated Substances Discharges

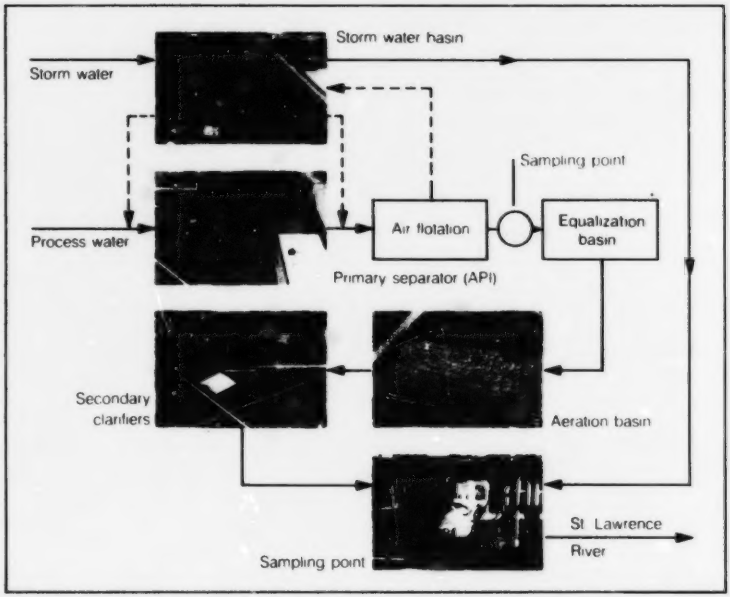
— Phenols is a collective term covering several compounds found in effluent waters, such as cresols and xylenols. These are present in crude oils and produced in the refinery from thermal and catalytic cracking of middle distillates. Phenols tend to biodegrade readily in the receiving water and are not cumulative over any period of time.

Phenolic compounds affect fish by either direct toxic action or by imparting a taste to the fish flesh. The threshold for mortality in fish has been fixed at 1,3 ppm. Above this concentration, the fish's nervous system is seriously affected and fast cumulative uptake in the fish flesh will contaminate it.

— In a refinery, ammonia is generated from crude oil distillation and catalytic cracking. Toxicity threshold has been fixed at 1,0 ppm because ammonia is responsible for the reduced capacity of the hemoglobin to fix oxygen; fish mortality can result.

The acute toxicity of ammonia is directly related to the effluent pH. With a high pH, the effluent toxicity could increase because of high ammonium concentration. The lethal threshold of ammonia exhibits a wide range (2-25 mg/ l) depending on the pH. Solutions of ammonium mixtures, such as ammonia and cyanide ions are more toxic to fish than solutions containing either ion alone.

— Sulfides originate from the desalting, distillation and cracking of crudes which contain sulfur. Toxicity increases as the pH is lowered. The lethal threshold for sulfide has been established in the 0,5 — 1,0 ppm range. Refineries recover most of the sulfides and the liquid effluents contain less than 0,1 mg/ l.



Simplified schema of wastewater treatment systems for petroleum refineries

— Suspended matters are a result of the desalting operations, of boiler blow down and bio-oxidation processes. Concentrations in total dissolved solids of 10 to 30 ppm are deemed to cause physical interference and fish suffocation.

The implementation in Quebec of both the provincial and federal regulations, between 1972 and 1983, resulted in substantial reductions in relation to the quantities of the five (5) regulated parameters: oil and grease (72,8%), phenol (95,2%), ammonia (91,1%), sulfides (99,5%) and suspended solids (60,7%).

These results demonstrate the major efforts done by industry in order to comply with federal and provincial regulations, and stem from the application of the best practical technology. This means a system equivalent to the following:

- primary separation (such as an API separator);
- intermediate treatment (such as filters; induced or dissolved air flotation);
- secondary treatment (such as biological treatment);
- sour water stripping for ammonia and sulfide removal;
- good housekeeping;
- good maintenance;
- safe disposal of spent chemicals;
- segregation and treatment of storm water, if required;
- adequate facilities to ensure smooth, continuous operation of treatment system;

- final effluent clarification if necessary.

Toxic Substances

Toxic chemical substances are one of the priorities of Environment Canada who is particularly concerned with industrial effluent discharges in the aquatic environment. In 1981, the Environmental Protection Service undertook a joint study with the Petroleum Association for the Conservation of the Canadian Environment (PACE) in order to assess certain refinery effluents and to determine their relative concentrations in chemicals suspected of having toxic effects on health and the environment. This study has shown that well-designed and well-operated secondary treatment systems can reduce the concentrations of the 129 toxic substances identified in the EPA list and which otherwise would be discharged in the aquatic environment.

Environment Canada is currently developing other biological tests to assess the long term and short term sublethal toxicity in order to ensure better protection of our environment.

References:

EPS 1-WP-74-1 Petroleum Refinery Effluent Regulations and Guidelines, 1974

EPS 3-WP-83-3 Status Report on Abatement of Water Pollution from the Canadian Petroleum Refining Industry, 1980.

Cover: Photo Jocelyn Huard
Ultramar Saint-Romuald

Environment Canada
Environnement Canada

Environmental Protection Service
Service de la protection de l'environnement

No. Cat. EN40-330/1985
ISBN 0-662-53678-9
© Supply and Services Canada 1985

Canada

Les raffineries de pétrole: **UNE INDUSTRIE PLUS PROPRE**

Environnement Canada
Service de la protection de l'environnement
Région du Québec

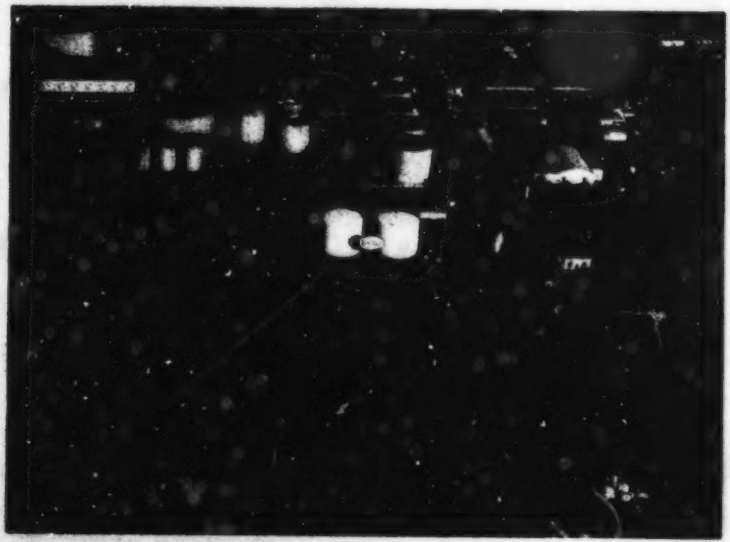
Environment Canada
Environmental Protection Service
Quebec Region

Les raffineries de pétrole: une industrie plus propre

Les raffineries de pétrole constituent un secteur industriel de grande importance économique, dont l'essor depuis les années 50 est dû à la production d'une gamme variée de dérivés du pétrole notamment les plastiques, les fibres textiles artificielles, les colorants, les peintures, les produits pharmaceutiques, les engrais chimiques, les pesticides, les carburants et les lubrifiants.

Les procédés de raffinage, le refroidissement des équipements et la production de la vapeur exigent de grands volumes d'eau. Par exemple, la consommation d'eau dans une raffinerie recyclant ses eaux de refroidissement varie de 20 à 40 gallons (par minute) par 1 000 barils de pétrole brut raffiné.

Au Québec, jusqu'en septembre 1982, on comptait six (6) raffineries en exploitation dans l'est de Montréal soit: BP, Esso, Gulf, Pétro-Canada, Shell et Texaco ainsi que la raffinerie Ultramar à Saint-Romuald. La capacité de raffinage de l'ensemble des raffineries du Québec était de 610 000 barils par jour. Depuis décembre 1983, avec la fermeture des raffineries de Texaco, BP et Esso, la capacité de raffinage a été réduite d'environ 39% et se situe présentement à 370 000 barils par jour.



Même désaffectées les raffineries nécessitent des contrôles. Certaines substances résiduaires peuvent avoir un effet néfaste sur l'environnement

Protection du milieu aquatique

En 1973, le gouvernement fédéral a adopté, en vertu des articles 33 et 34 de la Loi fédérale sur les pêcheries, un règlement et des lignes directrices visant respectivement les effluents des nouvelles raffineries et des raffineries déjà en opération.

En 1976, le ministre provincial délégué à l'Environnement a entériné le règlement fédéral. Le règlement provincial promulgué en 1977 comporte des normes de rejets équivalentes à celles du règlement fédéral à l'exception des exigences du test de toxicité effectué avec la truite arc-en-ciel. L'effluent doit subir avec succès, une fois par mois, un test statique de 24 heures. La mortalité observée chez les poissons ne doit pas dépasser 50%.

Afin de se conformer aux exigences gouvernementales, les raffineries ont investi, entre 1975 et 1980, plus de 100 millions de dollars pour l'installation de systèmes d'épuration.

Cette concertation de l'industrie avec les ministères de l'environnement fédéral et provincial a permis d'atteindre et même dépasser, depuis 1980, les objectifs fixés dans les règlements et lignes directrices. Les efforts considérables qui ont été déployés se sont traduits par une très nette amélioration de la qualité des effluents rejetés dans le fleuve.

Allocations de rejets moyens mensuels

Paramètres réglementés des raffineries construites avant 1973	Quantité moyenne mensuelle permise en kg/1 000 barils de pétrole*
Huiles et graisses	2,80
Phénols	0,28
Sulfures	0,10
Azote ammoniacal	2,26
Matières en suspension	6,52

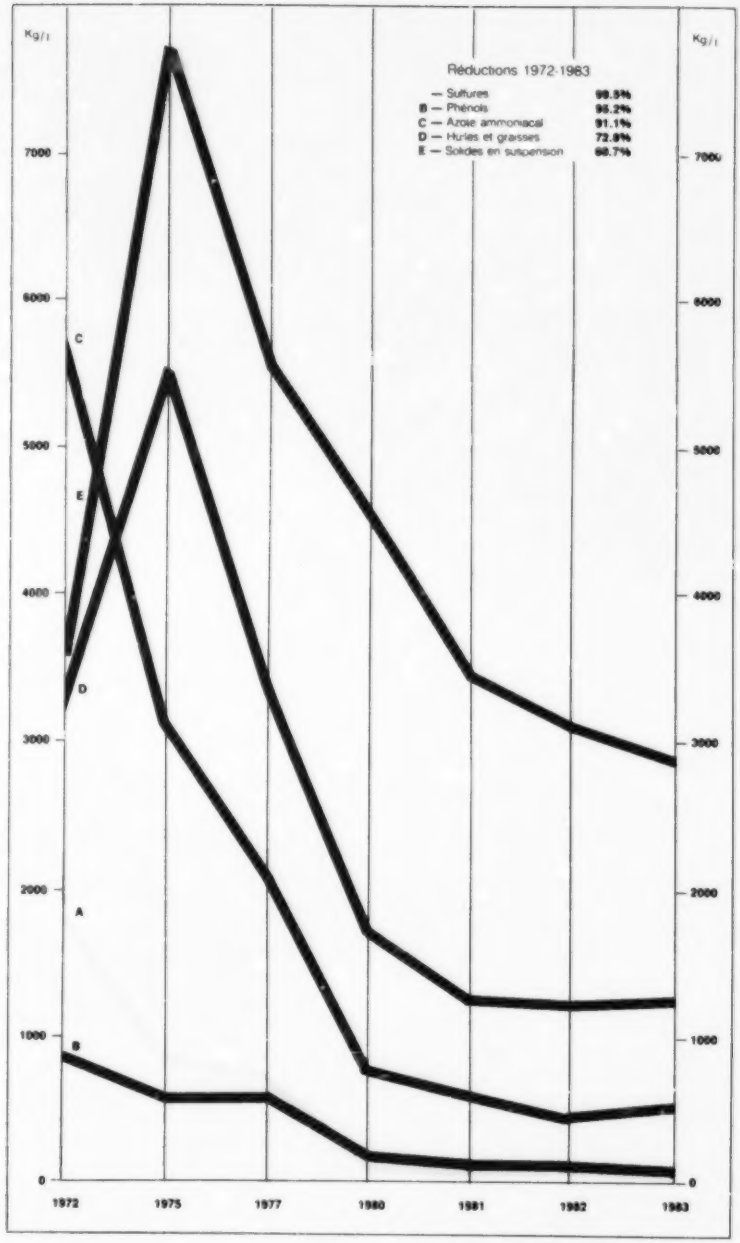
* D'autres valeurs ont été établies pour les quantités moyennes et maximales quotidiennes.

Le choix des paramètres réglementés et les quantités maximales de rejets autorisés ont été dictés par les seuils de toxicité létale aiguë pour la truite arc-en-ciel et par l'efficacité de la meilleure technologie pratique pour le traitement des eaux usées.

Comme l'indique le tableau précédent les cinq (5) paramètres réglementés sont les huiles et graisses, les phénols, les sulfures, l'azote ammoniacal et les matières en suspension.

— Les huiles et graisses non retenues dans les différentes étapes du traitement des eaux usées se retrouvent dans l'effluent final. Une mortalité directement imputable aux huiles et graisses est un phénomène très rare, mais de nombreuses études ont démontré que les huiles et graisses pouvaient être responsables d'effets chroniques et sous-létaux comme le ralentissement du rythme respiratoire, le stress et la colmatation des branchies.

— Les phénols représentent un



Rejets des substances réglementées

groupe générique de plusieurs composés comme les crésols et les xylénols. Ces derniers sont présents dans le pétrole brut et sont synthétisés par les procédés de raffinage. Ils sont généralement biodégradables.

Les composés phénoliques causent la mortalité lorsque le seuil de 1,3 ppm est atteint. Au-delà de cette concentration, le système nerveux des poissons est affecté et l'accumulation rapide de phénol contamine leur chair.

— L'azote ammoniacal provient de la distillation du pétrole brut et du craquage catalytique. Le seuil de toxicité de l'ammoniac a été établi à 1,0 ppm et serait responsable de la baisse de capacité de l'hémoglobine à se combiner à l'oxygène, phénomène qui peut entraîner la mortalité.

La toxicité aiguë de l'azote ammoniacal est fonction du pH de l'effluent. À un pH élevé, cette toxicité est accrue en raison de la concentration élevée d'ammoniac. Le seuil létal de l'azote ammoniacal se situerait entre 2 et 25 mg/l. Les solutions contenant à la fois des ions cyanure et ammonium sont plus toxiques pour les poissons que les solutions ne contenant que l'un ou l'autre de ces ions.

— Les sulfures présents dans les effluents des raffineries proviennent des opérations de dessalage, de distillation et de craquage thermique ou catalytique.

La toxicité des sulfures augmente à mesure que le pH baisse. Le seuil létal a été établi entre 0,5 et 1,0 ppm. Les raffineries récupèrent la presque totalité des sulfures et les rejets sont inférieurs à 0,1 mg/l.

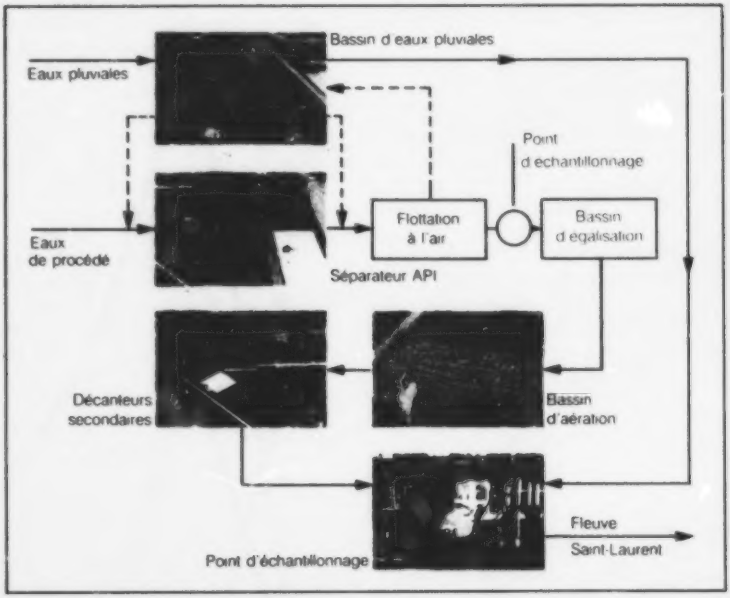


Schéma simplifié d'une usine d'épuration des eaux usées des raffineries de pétrole

— Les rejets des solides en suspension proviennent des opérations de dessalage, des purges des chaudières à vapeur et des traitements biologiques des eaux usées.

Des teneurs en solides en suspension de 10 à 30 ppm peuvent causer une interférence physique et la suffocation chez le poisson.

Entre 1972 et 1983, l'application des règlements provincial et fédéral au Québec a réduit substantiellement les rejets des substances réglementées. Ainsi les déversements d'huiles et graisses ont baissé de 72,8%, les phénols de 95,2%, l'azote ammoniacal de 91,1%, les sulfures de 99,5% et les solides en suspension de 60,7%.

Cette réduction est due aux efforts déployés par l'industrie pour satisfaire aux exigences imposées par les gouvernements fédéral et provincial. Elle est également le résultat de l'application de la meilleure technologie pratique soit:

- séparation primaire (séparateur API);
- traitement intermédiaire (filtres à sable, flottation à air induit ou à air dissous);
- traitement secondaire (comme le traitement biologique);
- traitement à l'eau sulfurée (H_2S) pour extraire l'ammoniac et les sulfures;
- bon entretien;

- « bonne maintenance »;
- élimination sécuritaire des produits chimiques usés;
- séparation et traitement de l'eau pluviale au besoin;
- installations appropriées pour le fonctionnement continu et régulier du système de traitement;
- clarification de l'effluent final, au besoin.

Substances toxiques

Les substances toxiques constituent une priorité pour Environnement Canada. Le Ministère se soucie particulièrement de leur dissémination dans l'environnement par les effluents industriels.

Le Service de la protection de l'environnement conjointement avec le ministère de l'Environnement de l'Ontario et l'Association pétrolière pour la conservation de l'environnement (PACE) ont évalué, en 1981, les effluents de certaines raffineries afin de déterminer les concentrations relatives de produits chimiques soupçonnés d'être toxiques pour la santé et l'environnement. Cette étude a démontré que des systèmes de traitement secondaire bien conçus et bien exploités sont en mesure de réduire la concentration des 129 substances toxiques qui, autrement, seraient rejetées dans le milieu aquatique.

Environnement Canada poursuit la mise au point d'autres tests biologiques permettant d'évaluer la toxicité sous-létale à court terme et à long terme afin de garantir une protection accrue de notre environnement.

Références:

EPS 1-WP-74-1 Règlements et directives sur les effluents des raffineries de pétrole, Ottawa, 1974, bilingue.

EPS 3-WP-83-3F Rapport sur la lutte contre la pollution des eaux usées par les raffineries de pétrole au Canada, 1980.

Environnement Canada
Service de la protection de l'environnement

Environment Canada
Environmental Protection Service

No. Cat. EN40-330/1985
ISBN 0-662-53678-9

© Ministère des Approvisionnements et Services Canada 198